

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

ساخت و مشخصه‌یابی پوشش‌های نانوکامپوزیتی الکترولس Ni-P-ZrO_2-TiO_2 اعمال شده بر زیر لایه فولادی*

مقاله پژوهشی

علی علیزاده[۱] مهدی عبدالهی آذغان[۲] محمد فولادچنگ[۳]

DOI: 10.22067/jmme.2023.78787.1075

چکیده در این پژوهش، اثر ذرات ZrO_2 و TiO_2 بر رفتار سایشی و سختی پوشش‌های Ni-P ایجادشده روی فولاد st37 به روش آبکاری الکترولس بررسی شد. بدین منظور ابتدا پوششهای کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2 در پنج غلظت متفاوت ۱ تا ۵ گرم بر لیتر ذره ZrO_2 رسوب داده شد و پس از بررسی بهترین نمونه از لحاظ سختی، تأثیر ذرات TiO_2 در پنج غلظت ۱ تا ۵ گرم بر لیتر تقویت‌کننده در کنار ذرات ZrO_2 بررسی گردید. تمام پوشش‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شدند. مقاومت به سایش و ضریب اصطکاک پوشش‌ها با آزمون پین روی دیسک مورد ارزیابی قرار گرفت. سطح و مقطع پوشش‌ها و هم‌چنین سطوح سایش با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مجهز به EDS مورد بررسی قرار گرفت. آزمون پراش پرتوایکس (XRD) نیز برای بررسی هم‌نشست ذرات تقویت‌کننده و تغییرات فازی در پوشش انجام شد. نتایج نشان داد که عملیات حرارتی منجر به افزایش زبری پوشش می‌شود. مشخص شد که افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در حمام از ۱ g/l به ۳g/l منجر به بهبود سختی پوشش شده و استفاده از TiO_2 تا ۲ g/l در کنار ZrO_2 منجر به بهبود سختی پوشش Ni-P-ZrO_2 خواهد شد، به‌طوری‌که سختی از ۷۰۲ ویکرز در نمونه Ni-P-ZrO_2(3g/l) به ۸۱۳ ویکرز در نمونه Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2 (2 g/l) افزایش می‌یابد. نتایج همچنین نشان داد که پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2 (2 g/l) عملیات حرارتی شده دارای بالاترین ضریب اصطکاک می‌باشد.

واژه‌های کلیدی الکترولس نیکل، پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2-TiO_2، زیرکونیا، تیتانیا، سختی.

Synthesis and Characterization of Electroless Ni-P-ZrO_2-TiO_2 Coating on Steel Substrate

Ali Alizadeh Mehdi Abdollahi Azghan Mohammad Fouolad chang

Abstract *In this study, the effects of zirconia and titania particles on the abrasion behavior and hardness of Ni-P and Ni-P-ZrO_2 coatings on ST37 substrate by electroless technique were investigated. For this purpose, Ni-P-ZrO_2 composite coatings were precipitated at five different concentrations of 1 to 5 g/l of reinforcing particle, and then, after examining the best specimen in terms of hardness, the effect of TiO_2 particles in five concentrations of 1 to 5 g/l was studied as a booster alongside ZrO_2 particles. The coatings were heat-treated for 1 hour at 400 °C. Resistance to wear and friction coefficient of coatings were evaluated by pin on disk test. The surface and cross-section of coatings, as well as the abrasion lines, were examined using a scanning electron microscope (SEM) equipped with an EDS test. The X-ray diffraction (XRD) test was also used to examine the coprecipitation of the reinforcing particles and phase transformations in the coatings. The results showed that the heat treatment resulted in increased hardness. Also, increasing the concentration of ZrO_2 particles in the bath from 1 g/l to 3 g/l resulted in improved hardness of the coating and the use of TiO_2 up to 2 g/l along with ZrO_2 resulted in improved Ni-P-ZrO_2 coating hardness, so that increasing TiO_2 concentration to 2 g/l resulted in an increase in the hardness from 702 $HV_{0.1}$ in the Ni-P-ZrO_2 (3 g/l) sample to 813 $HV_{0.1}$ in the Ni-P-ZrO_2 (3 g/l) -TiO_2 (2 g/l) sample. The results also showed that the heat treated composite coating of Ni-P-ZrO_2 (3 g/l) -TiO_2 (2 g/l) had the highest friction coefficient.*

Key Words Electroless Nickel, Composite coating of Ni-P-ZrO_2 -TiO_2, Zirconia, Titania, Hardness.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۶/۲۱ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۳/۲۷ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول:دانشیار، مهندسی موادمرکب،دانشگاه مالک اشتر، تهران.

(۲) دانشجوی دکتری، مهندسی مواد مرکب، دانشگاه مالک اشتر، تهران.

(۳) فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، مهندسی مواد مرکب، دانشگاه مالک اشتر، تهران.

Email: A_Alizadeh@mut.ac.ir

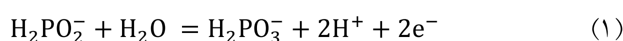
مقدمه

سطوح قطعات و مواد به دلیل ساختار اتمی آن‌ها، آسیب‌پذیرترین محل برای حملات متعدد هستند. طبیعت این حملات می‌تواند مکانیکی، شیمیایی، الکتروشیمیایی و یا حرارتی باشد [1,2]. هر یک از این تأثیرات می‌توانند به‌طور جداگانه یا باهم خود را نشان دهند. هر چه مواد اولیه کمیابتر می‌شوند نیاز است که بازده کارکرد قطعات افزایش یابند. از طرفی هزینه‌های گزاف انرژی نیز توجیهی برای استفاده بهینه از قطعات محسوب می‌شود؛ بنابراین لازم است تمهیداتی جهت حفظ سطح از این حملات اندیشیده شود [3]. یکی از این راه‌حلها ایجاد پوشش بر سطح قطعات است که به روش‌های گوناگونی صورت می‌پذیرد. شیوه‌های اعمال پوشش شامل روش‌های تبخیری (PVD و CVD)، روش‌های پاشش حرارتی، استفاده از مواد آلی، آبکاری و... است. از این میان، روش آبکاری به دلیل هزینه پایین تولید و سهولت کنترل فرایند از اهمیت بالایی برخوردار است. فرایند رسوب‌دهی فلز می‌تواند به‌وسیله جریان الکتریکی از یک منبع خارجی یا به‌وسیله افزودن احیاگرهای بسیار قوی که واکنش کاتدی–آندی را ایجاد می‌کنند، صورت پذیرد [4].

پوشش الکترولس نیکل از جمله متداولترین پوشش‌های مورد تحقیق در دو دهه اخیر بوده است. پوشش‌های الکترولس سختی، مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش بالاتری نیز از خود نشان می‌دهند. پوشش‌های کامپوزیتی با اضافه کردن ذرات جامد به محلول پوشش‌دهی الکترولس نیکل–فسفر حاصل‌شده و باعث بهبود خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش‌های نیکل–فسفر می‌شوند. این پوشش‌ها با مقاومت به خوردگی بالا، مقاومت به سایش خوب و ضخامت یکنواخت کاربرد گسترده‌ای در صنایع هوافضا، صنایع دریایی، الکترونیکی، شیمیایی و نساجی پیدا کرده‌اند. ذرات سخت مورد استفاده در پوشش‌های الکترولس کامپوزیتی عمدتا شامل SiC ،Al_2O_3 ،Cr_2O_3 ،B_4C ،TiC و ذرات الماس و دیگر ترکیب‌های سرامیکی سخت هستند. ایجاد پوشش الکترولس کامپوزیتی در مهروموم‌های اخیر روی زیر لایه‌های مختلف از جمله زیر لایه‌های فولادی انجام گشته و منجر به بهبود خواص سایشی و افزایش استحکام نمونه شده است. اخیرا ZrO_2 نیز به عنوان یک ماده سرامیکی دارای مقاومت شیمیایی، سختی، استحکام و چقرمگی بالا مورد توجه قرار گرفته است. ZrO_2 ۲ الی ۳ برابر آلومینا استحکام داشته و سطح صافتری نسبت به آلومینا در پوشش‌ها ایجاد می‌نماید و بدین ترتیب جایگزین آلومینا نیز گردیده است. استحکام شکست بالای زیرکونیا از خصوصیات فیزیکی مناسب آن نشئت می‌گیرد. سطح صاف در پوشش مقاومت به سایش را به شدت بهبود می‌بخشد. TiO_2 می‌تواند به عنوان لایه واسط عمل کرده و موجب افزایش چسبندگی بین پوشش به سطح فولاد گردد [5].

در فرایند آبکاری الکترولس، یون‌های فلزی و عامل احیاگر فقط در حضور کاتالیزور با یکدیگر واکنش داده و بنابراین برای شروع واکنش احیا، مواد پایه باید فعال با شند و یا اینکه سطح زیر لایه را باید با کاتالیزورهای مناسب فعال نمود. در حمام الکترولس نیکل، عامل احیاگر، منبع تهیه الکترون برای احیا نمک های فلزی بوده و می‌توا ند هیپوفسفیت، فر ما لدئید، بوروهیدرید و یا آمینوبوران باشد [6].

طبق این مکانیزم، عامل احیاگر یعنی هیپوفسفیت اکسید شده و منجر به آزاد کردن الکترون‌ها برای احیای یون‌های نیکل در سطح می‌گردد. واکنش‌های زیر پس از تأمین انرژی اکتیواسیون حرارتی، شروع می‌شوند و مطابق با آنها نیکل و فسفر جذب سطحی شده و هیدروژن به صورت گاز از محلول خارج می شود و بقیه مواد به صورت مایع به محلول بازگردانده می‌گردند و تا زمان دلخواه ادامه می‌یابد [7].



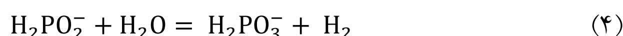
$$H_2PO_2^- + H_2O = H_2PO_3^- + 2H^+ + 2e^- \quad (۱)$$



$$Ni^{2+} + 2e^- = Ni \quad (۲)$$

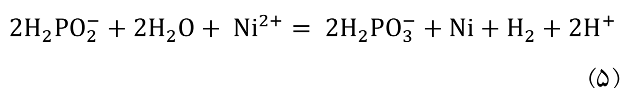


$$2H^+ + 2e^- = H_2 \quad (۳)$$



$$H_2PO_2^- + H_2O = H_2PO_3^- + H_2 \quad (۴)$$

در نتیجه واکنش کلی در این حالت به صورت زیر خواهد بود:



$$2H_2PO_2^- + 2H_2O + Ni^{2+} = 2H_2PO_3^- + Ni + H_2 + 2H^+ \quad (۵)$$

گی و همکارانش [8] در یک مطالعه ساختار و خواص مکانیکی پوشش‌های الکترولس نیکل–فسفر– زیرکونیا را بررسی کردند. آنها مشاهده کردند سطح پوشش بدون ذرات ZrO_2 هموار است و افزودن ذرات ZrO_2 سطح پوشش را ناهموار می‌کند.

گی و همکارانش همچنین سختی پوشش‌های نیکل–فسفر–زیرکونیای به دست آمده در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد با درصدهای متفاوت ZrO_2 (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ گرم بر لیتر) و عملیات حرارتی شده به مدت یک ساعت را بررسی کرد. سختی تمامی پوشش‌ها به شدت متأثر از درصد ذرات ZrO_2 پوشش است. سختی پوشش الکترولس نیکل–فسفر ۲۵۰$kgmm^{-2}$ است

و سختی پوشش‌های حاوی ZrO_2 به $۶۳۰kgmm^{-2}$ می‌رسد. بعد از عملیات حرارتی سختی پوشش‌های نیکل-فسفر-زیرکونیا به $۱۰۰۰-۱۱۵۰kgmm^{-2}$ می‌رسد ارزیابی ضریب اصطکاک، μ، برای پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر-زیرکونیا با درصدهای متفاوت ZrO_2 نشان داد که متوسط ضریب اصطکاک پوششها ۰/۷ بود که پس از عملیات حرارتی ضریب اصطکاک به ۰/۶ کاهش یافت [8].

شـــبیلی و همکـاران [9] تـأثیر افزودن ذرات ZrO_2 در غلظت‌های مختلف بر خواص پوشـش نیکل-فسـفر را بررسـی نمودند. آنها مشاهده کردند که با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 در حمام، مقدار این ذرات در پوشـــش نیز بیشـــتر شـــده و ســـختی پوشش نیز افزایش می‌یابد.

شارما و همکاران [10] سایش پوشش الکترولس کامپوزیتی Ni-P-X (X= ZrO_2–Al_2O_3-Al_3Zr) را بررســـی کردند. افزودن ذرات سرامیکی باعث افزایش مقاومت سایشی شد و همچنین عملیات حرارتی نیز مقاومت سایشی را بهبود بخشید.

نواکوویچ و همکاران [11] تأثیر افزودن نانو ذرات TiO_2 در غلظتهـای مختلف ۲/۵، ۵ و ۱۰ گرم بر لیتر را بر ســـختی کامپوزیت ســـطحی بررســـی کردند. نواکوویچ گزارش کرد که افزایش غلظت نانو ذرات TiO_2 درون حمام تا مقدار مشخصی باعث افزایش ســـختی شـــده و در ادامه با افزایش غلظت نانو ذرات در حمام ســـختی کاهش یافت. بعد از عملیات حرارتی چسبندگی ذرات و زمینه افزایش پیدا کرد که باعث افزایش قابل توجه سختی پوششها گردید.

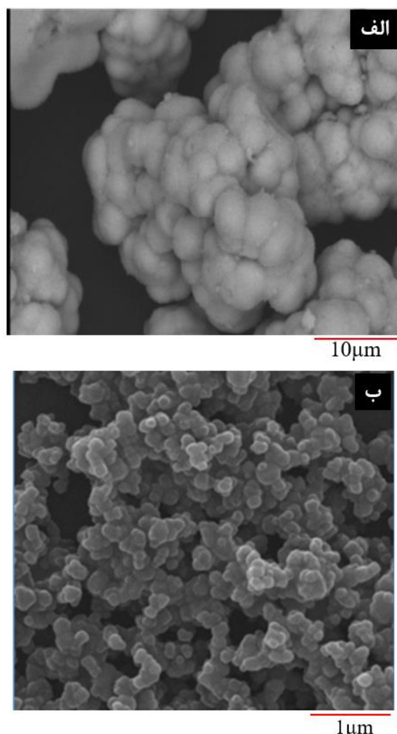
گاداری و هم‌کاران [12] تأثیر افزودن ذرات TiO_2 به پوشش الکترولس نیکل-فسفر بر خواص سایشی آن را بررسی نمودند. آنها نشـــان دادند که با افزودن ذرات TiO_2 به حمام، مقاومت سایشی پوشش کامپوزیتی افزایش یافت.

ســـطح یک قطعه فلزی یکی از مهمترین قســـمت‌های آن است که همواره در معرض آسیب قرار دارد. این آسیب می‌تواند شامل خوردگی و اکسیداسیون یا زنگ‌زدگی باشد یا در هنگام ســـرویس و در اثر ســـایش، خراش، ضـــربه و غیره اتفاق افتد. بنابراین، یکی از مهمترین روش ها به‌منظور بهبود خواص و کارایی قطعات فلزی، حفظ کیفیت سطحی آنها ست که این امر از طریق پوشش‌دهی فلزات قابل حصول است. حضور ذرات تقویت‌کننده سخت در این پوشش‌ها می‌تواند پوششی مناسب و مقاوم در برابر آسـیب‌های شـیمیایی و مکانیکی را ارائه دهد. در بررسی‌ها و مطالعات انجام شده، به نظر می‌رسد که تا کنون در مورد اثر TiO_2 بر مورفولوژی، ســـختی و ســـایش پوشـــش‌های کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2 تحقیقی صورت نپذیرفته است. هدف از انجام این پروژه بررسی مورفولوژی و بهبود خواص سایشی و سختی پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2-TiO_2 اعمال شده بر روی زیر لایه فولادی است.

بخش تجربی

مواد

در تحقیق حاضـــر از فولاد ســـاده کربنی st37 به‌عنوان زیر لایه پوششهای الکترولس استفاده شد. زیر لایه فولادی با استفاده از روش برش‌کاری و تراش‌کاری به‌صورت مربعی به ضلع ۳cm و ضخامت تقریبی ۲mm آماده شد. برای ایجاد پوشش کامپوزیتی از پودر ZrO_2 با اندازه ذرات ۵μm و خلوص ۹۹ درصـــد (تهیه شـــده از شـــرکت MERCK آلمان) و پودر TiO_2 با اندازه ذرات ۱۶۰ nm و خلوص ۹۶ درصد (تهیه شده از شرکت Sachtleben آلمان) استفاده شد. شکل (۱-الف) و (۱-ب) تصاویر SEM (Scanning Electron Microscopy) از ذرات ZrO_2 و TiO_2 را نشان می‌دهد.



شکل ۱ تصاویر SEM از ذرات: الف) ZrO_2 و ب) TiO_2 مورد استفاده در این پژوهش

پوشش‌دهی زیر لایه

قبل از عملیات پوشش‌دهی به منظور چربی‌زدایی ابتدا زیر لایه فولادی به مدت ۵ دقیقه در محلول فروکلین در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و سپس عملیات اسید شویی در محلول ۲۵ درصد حجمی HCl به مدت ۲ دقیقه انجام شد. این مرحله به‌منظور فعال‌سازی سطح نمونه برای ورود به حمام الکترولس بود. به منظور اعمال دما و جلوگیری از ته‌نشین شدن محلول پوشش‌دهی از هیتر استیرر (Heater Stirrer) و برای کنترل دما تا پایان مرحله پوشش‌دهی از دماسنج جیوه‌ای استفاده شد. برای کنترل pH محلول از pH متر متروم (Metrohm) مدل ۸۲۷ و برای تنظیم pH در محدوده‌ی ۴/۵ – ۴ از محلول سود ۲۵٪ وزنی استفاده شد. جدول (۱) و (۲) بترتیب ترکیب شیمیایی حمام جهت پوشش نیکل-فسفر و شرایط فرایند الکترولس را نشان می‌دهند. عملیات حرارتی نمونه‌های پوشش داده‌شده به مدت‌زمان یک ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر گاز آرگون انجام و سپس در هوا خنک شدند.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی حمام جهت پوشش نیکل-فسفر

ماده	غلظت (g/l)
نیکل کلراید	۱۲
هیپوفسفیت سدیم	۱۰
اسید بوریک	۱۵
آمونیوم بی فلوراید	۵

جدول ۲ شرایط فرایند الکترولس

پارامترهای حمام	مقادیر
pH	۴ – ۴/۵
دما	۸۵-۸۳°C
زمان پوشش‌دهی	۳ ساعت
سرعت هم‌زدن	۷۰۰rpm
ZrO_2 (g/l)	۵، ۴، ۳، ۲، ۱، ۰
TiO_2 (g/l)	۵، ۴، ۳، ۲، ۱، ۰
Sodium dodecyl sulfate SDS (g/l)	۰/۰۵

آزمون‌های مکانیکی

اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها توسط دستگاه ریز سختی سنج مدل Microhardness Tester کوپا با فرورونده الماسی از نوع ویکرز الماســی انجام گردید. بدین منظور هر نمونه تحت بار ۱۰۰ گرم به مدت‌زمان ۱۵ ثانیه قرار گرفت.

قبل از انجام آزمون سایش آزمون بارپذیری در محدوده نیروی N ۱-۲۰ جهت تعیین نیروی اعمالی مناسب انجام گردید. سپس جهت بررسی رفتار سایشی و ضریب اصطکاک آزمایشهای سایش روی نمونه‌ها انجام شد.

جهت انجام آزمون سایش و اصطکاک دمای محیط از دستگاه سایش پین روی دیسک ساخت شرکت تجهیز صنعت نصر مدل TSN-WTC 02 استفاده شد.

همچنین زبری نمونه‌ها به‌منظور مقایسه با نتایج حاصل از آزمونهای سایش توسط دستگاه زبری‌سنج ساخت شرکت Mituttoyo ژاپن مدل SURFTEST SJ-210 انجام شد.

آزمون‌های مکانیکی برای هر گروه از نمونه‌ها سه بار انجام و میانگین آن گزارش شد.

بررسی ریزساختار

جهت بررسی ضخامت و مورفولوژی سطح پوشش‌ها و مشاهده توپوگرافی سطحی از میکروسکوپ از میکروسکوپ نوری (Optical Microscope) اولایمپوس (Olympus) مجهز به دوربین دیجیتال BX61 و الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (Field Emission Scanning Electron Microscopy) مدل TESCAN MIRA3 مجهز به طیف‌سنج EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) استفاده شد.

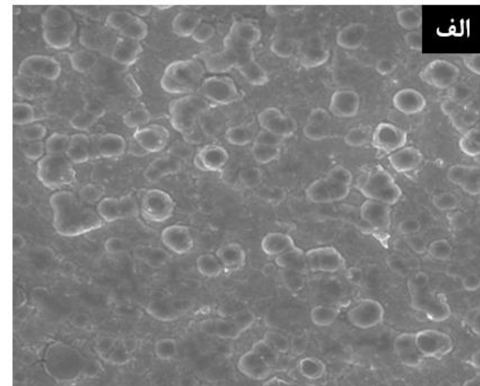
از پراش پرتوایکس برای آنالیز فازی پوشش‌های Ni-P و کامپوزیتی در شرایط عملیات حرارتی شده استفاده شد. بدین منظور از دستگاه آنالیز پرتوایکس فیلیپس مدل X-Pert با تیوب اشعه ایکس از نوع Cu Kα با طول موج ۱/۵۴۲ A° تحت ولتاژ ۴۰kV استفاده گردید.

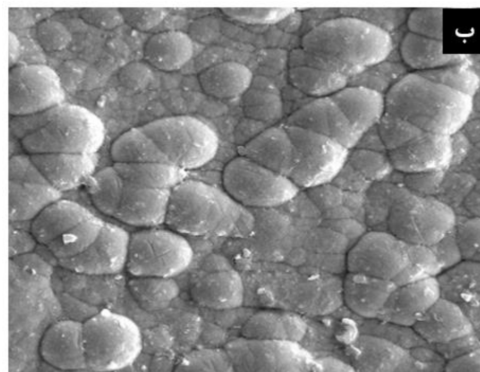
نتایج و بحث

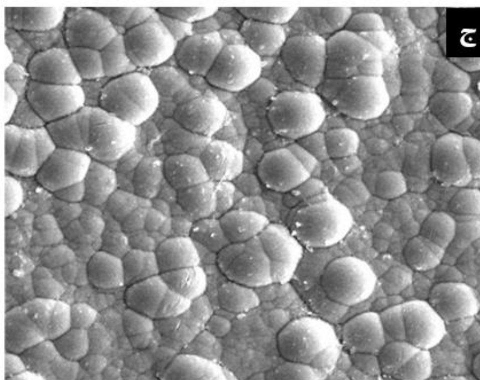
مورفولوژی سطحی

شکل (۲) تصاویر SEM از مورفولوژی سطوح پوشش‌های به‌دست‌آمده را نشان می‌دهد. با توجه با این نکته که پوشش‌های نیکل-فسفر دارای ۷-۳ درصد وزنی فسفر، ساختاری ناهموار و با افزایش درصد فسفر ناهمواری سطح پوشش نیکل-فسفر کمتر می‌شود [13]، سطح ناهموار پوشش نیکل-فسفر نشان می‌دهد که میزان فسفر حدود ۳ درصد وزنی است. در این تصاویر پوشش‌ها

به‌صورت گنبدی شکل می‌شود. همچنین افزودن ذرات ZrO_2 به زمینه پوشش نیکل- فسفر، مورفولوژی گل کلمی را یکنواخت‌تر و فشرده‌تر می‌کند [14].







شکل ۲ مورفولوژی سطحی پوشش‌های نیکل-فسفر: (الف) بدون، (ب) حاوی g/l ۳ و (ج) حاوی g/l ۵ ZrO_2

شکل (۳) مورفولوژی سطحی پو شش‌های $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ با غلظت g/l ۲ و g/l ۴ را ن شان می‌دهد. به‌و ضوح دیده می‌شود که با افزایش غلظت ذرات تیتانیا به ۴ گرم بر لیتر به دلیل انرژی سطحی، ذرات تیتانیا به‌صورت آگلومره درمی‌آیند.

در شکل‌های (۳-ج) و (۳-د) ذرات سفیدرنگ ذرات زیرکونیا و سیاه‌رنگ ذرات تیتانیا می‌باشد.

شکل (۴) مورفولوژی سطحی پوشش‌های Ni-P، $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l) و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)-TiO_2 (2g/l) قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. با افزودن ذرات ZrO_2 به زمینه نیکل- فسفر و سپس افزودن ذرات TiO_2 به زمینه نیکل-فسفر-زیرکونیا مورفولوژی را یکنواخت‌تر و فشرده‌تر کرده است به‌طوری‌که پوشش نیکل-فسفر-زیرکونیا-تیتانیا مورفولوژی کاملا یکنواخت و فشرده دارد. بعد از عملیات حرارتی گل کلمی‌های پوشش‌ها بزرگتر شده‌اند.

شکل (۵) مورفولوژی سطحی پوشش‌های $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ (2g/l) در دماهای حمام ۷۰، ۸۳ و ۹۳ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. دما مهمترین پارامتر تأثیرگذار بر نتایج حاصل از فرایند الکترولس است. فرایند رسوب‌دهی به روش الکترولس، یک فرایند گرماگیر به شمار می‌رود. در دمای ۷۰ و ۹۳ درجه سانتی‌گراد ظاهر پوشش ظاهری کدر است. در دمای بالا کنترل pH حمام سخت می‌باشد این به این دلیل است که ترکیب شیمیایی حمام ناپایدار است و در دماهای بالا تمایل به تجزیه دارند. منطقی است که کیفیت پوشش در دماهای بالا بدتر شود. اثر دما بر سرعت واکنش را می‌توان توسط تابعی از دما در معادله سرعت منظور داشت. توجه به اینکه اکتیویته یا غلظت بر سرعت واکنش، مطابق قانون عمل جرم قابل‌تعیین است، لذا در یک فرم کلی سرعت پیشرفت هر واکنش را می‌توان مساوی حاصل‌ضرب دو عبارت یکی تابع دما و دیگری تابع اکتیویته یا غلظت تصور کرد:

$$R= f_1(T).f_2(C) \qquad (۱)$$

با مقایسه با قانون عمل جرم، معلوم می‌شود که عبارت $f_1(T)$ همان ثابت سرعت k است. مشاهدات و اندازه‌گیری‌های تجربی آرنیوس (Arrhenius) بین ثابت سرعت و دمایی که واکنش در آن دما انجام می‌شود رابطه زیر برقرار است [14]:

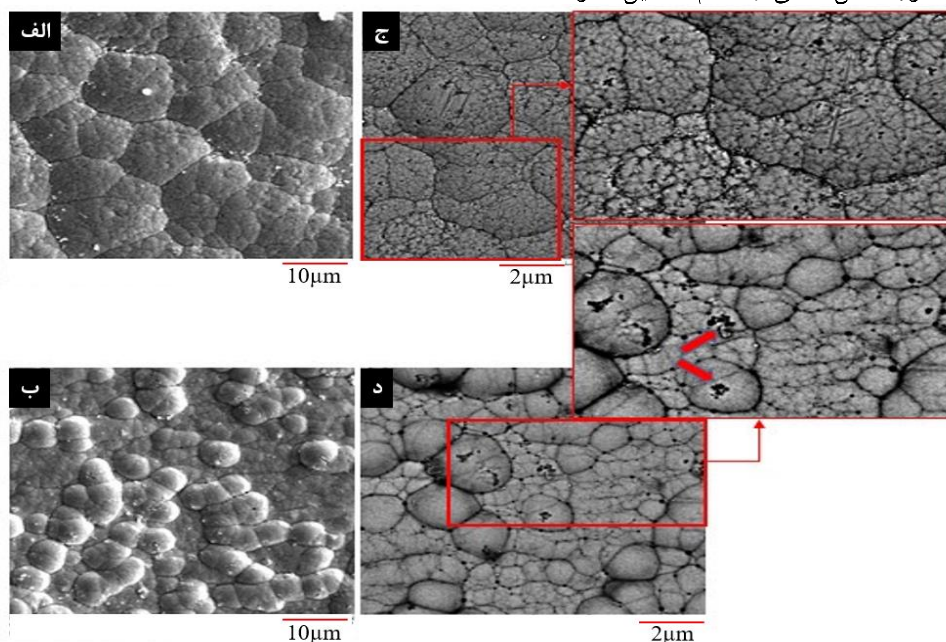
با توجه به رابطه آرنیوس با افزایش دما نرخ واکنش شیمیایی افزایش می‌یابد و همچنین از طرفی واکنش تشکیل پوشش نیکل-فسفر گرماگیر می‌باشد که با افزایش دما، واکنش به سمت تولید پوشش می‌رود.

همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل پایین بودن انرژی اکتیواسیون و

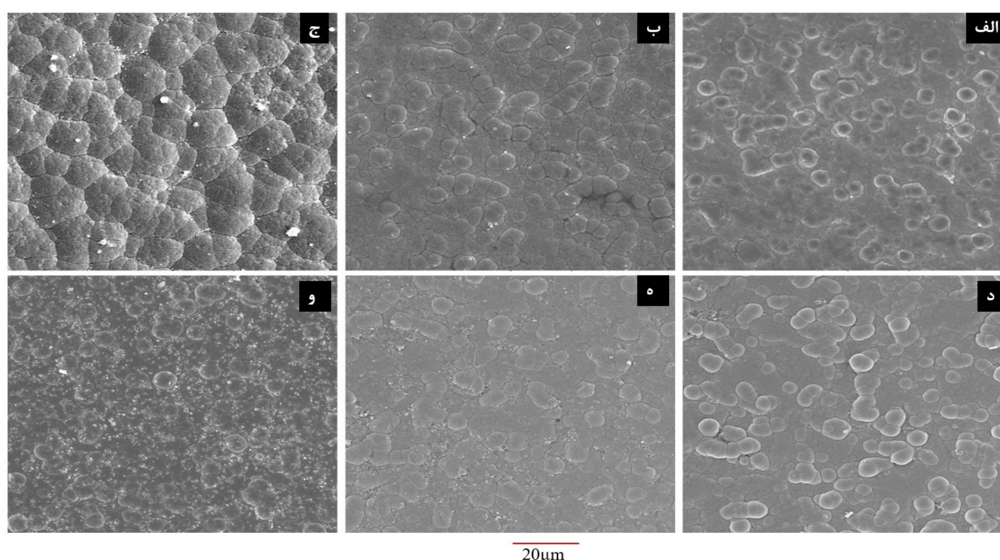
همچنین نرخ واکنش شیمیایی تقریبا پوشش تشکیل نشده است. جدول (۳) آنالیز عنصری (EDS) از سطح نمونه را نشان می‌دهد که عدم ت شکیل پو شش از در صد عنا صر قابل فهم ا ست؛ که مؤید این موضوع می‌باشد. شکل (۵-ج) پوشش به‌دست‌آمده در دمای ۹۳ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. ر سوبات به صورت نامنظم می‌باشـــند، با افزایش دمای محلول طبق رابطه آرنیوس نرخ واکنش بهصـــورت نمایی افزایش می یابد که این باعث می‌شود رسوبات به‌صورت گل کلمی و منظم تشکیل نشوند.

غیر از ســرعت رســوب، دما بر ظرفیت فســفر رســوب و بنابراین خواص آن نیز تأثیرگذار می‌باشـــد [15]. همان گونه که در جدول (۳) مشـــاهده می‌شـــود، با افزایش دما میزان فســـفر موجود در پوشـــش کاهش می‌یابد. بالدوین و ســـاچ [16] نیز م شاهده کردند که در صد ف سفر ر سوبات حا صل از حمام‌های اسیدی تحت شرایط ثابت با افزایش دما کاهش می‌یابد.

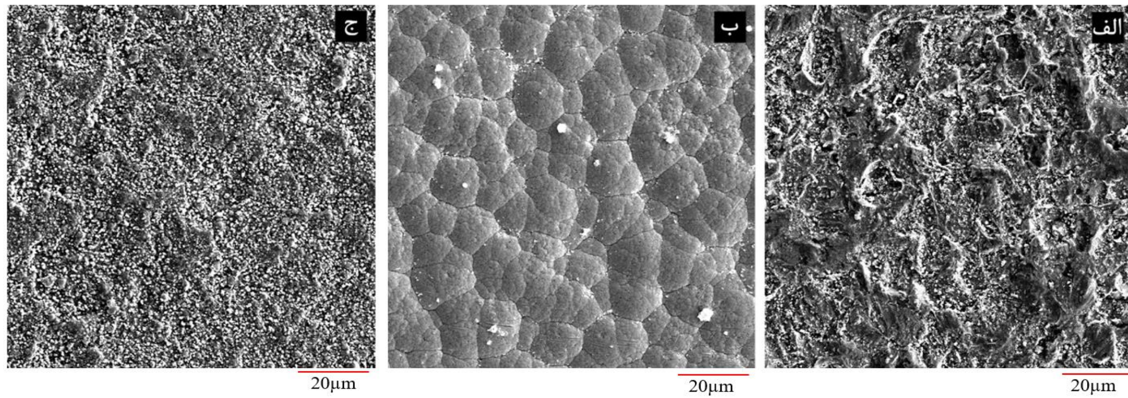
$$k = Ae^{-Q/(RT)} \quad (۲)$$



شکل ۳ تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش‌های (الف و ج) $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ (2g/l) و (ب و د) $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ (4g/l)



شکل ۴ تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش‌های (الف) Ni-P، (ب) $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)، (ج) $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)-TiO_2 (2g/l)، (د)Ni-P-HT ، (ه) $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)-HT، (و) $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)-TiO_2 (2g/l)-HT

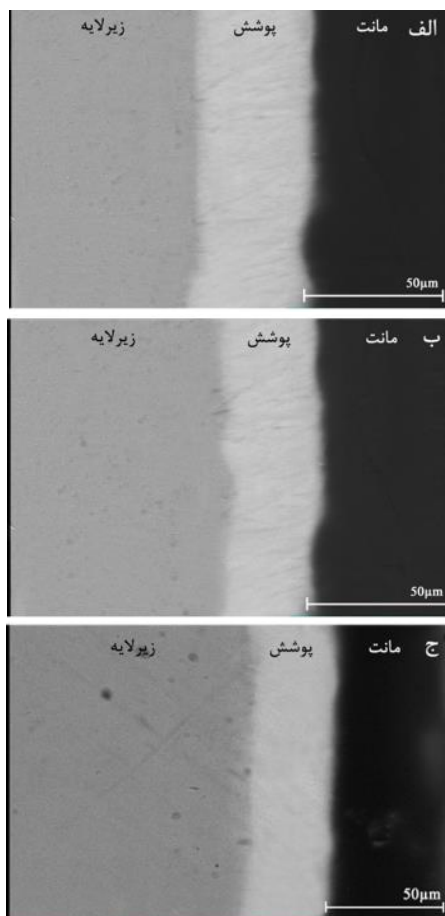


شکل ۵ تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش Ni-P-ZrO_2-TiO_2 (2g/l) در دماهای (الف) ۷۰°C، (ب) ۸۳ °C و (ج) ۹۳°C

جدول ۳ آنالیز EDS پوشش Ni-P-ZrO_2-TiO_2 (2g/l) ایجاد شده در دماهای مختلف حمام الکترولس

دما / عنصر	۸۳ °C	۷۰°C	۹۳ °C
O	۲/۴	۳۰	۱۱/۷
P	۱/۹	۳/۷	۰/۷
Ti	۱/۲	۰/۵	۱/۹
Ni	۷۷/۸	۳۵/۵	۶۷/۱
Zr	۱۶/۸	۳۰/۳	۱۸/۶

شکل (۶) تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی در حالت BSE را از سطح مقطع نمونه‌های پوشش‌دار Ni-P، Ni-P-ZrO_2(3g/l) و Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2 (2g/l) نشان می‌دهد. ضخامت هر یک از پوشش‌ها در شرایط ثابت به ترتیب حدود ۵۱، ۳۹ و ۳۰ میکرومتر به دست آمد. نرخ پوشش‌دهی پوشش‌های نیکل- فسفر، ۱۷ میکرومتر بر ساعت، نیکل- فسفر- زیرکونیا، ۱۳ میکرومتر بر ساعت و نیکل- فسفر- زیرکونیا- تیتانیا ۱۰ میکرومتر بر ساعت محاسبه شد. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت ذرات در پوشش سرعت رسوب‌دهی کاهش یافته است و درنتیجه در مدت زمان ثابت برای تمام نمونه‌ها با افزایش غلظت ذرات ضخامت پوشش کاهش یافته است. این پدیده بدین دلیل است که با حضور ذرات در حمام الکترولس، مسیرهای دسترسی برای نفوذ یونها به سمت سطح زیر لایه کاهش یافته یا به عبارت دیگر نقاط فعال برای جذب نیکل در سطح تقلیل پیدا کرده که در نتیجه از نرخ رسوب‌دهی کاسته شده است. همان طور که از شکل (۶) مشاهده می شود هیچ گونه تخلخل یا ترکی در فصل مشترک پوشش با زیر لایه مشاهده نمی شود که نشان‌دهنده چسبندگی مناسب پوشش به زیر لایه می‌باشد. پوشش‌های کامپوزیتی یک ساختار همگن را که در آن ذرات ZrO_2 و TiO_2 قابل مشاهده نیستند نشان می‌دهند که این گواهی بر اندازه کوچک ذرات و پراکندگی خوب می‌باشد [17].

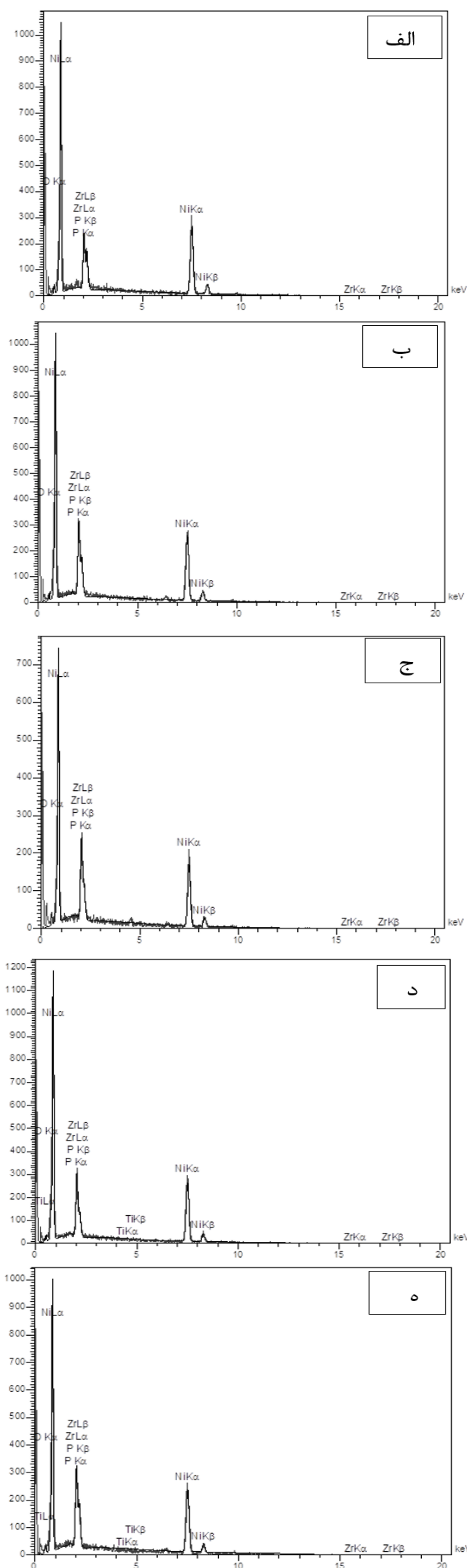


شکل ۶ تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش‌های (الف) Ni-P، (ب) Ni-P-ZrO_2(3g/l) و (ج) Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2 (2g/l)

آنالیز عنصری پوشش

ترکیب عنصری پوشش‌های مورد مطالعه توسط آنالیز طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز EDS پوشش‌های نیکل-فسفر، نیکل-فسفر-زیرکونیا و نیکل-فسفر-زیرکونیا-تیتانیا در شکل (۷) دیده می‌شود. نتایج تحلیل عددی آنالیز EDS نیز در جدول (۴) آورده شده است. با افزایش غلظت ذرات ZrO_2 از ۱ g/l تا ۳ g/l میزان مشارکت ذرات ZrO_2 نیز افزایش یافته و مقدار بیشینه خود رسیده است؛ اما با ادامه روند افزایش غلظت ذرات در محلول آبکاری، میزان مشارکت ذرات ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی کاهش یافته است. پس از انجام محاسبات به روش وزن اتمی، درصد حضور ذرات ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی در غلظت ذرات ۱ g/l از ZrO_2، ۱۹/۴، در ۳ g/l، ۲۴/۵ و در ۵ g/l، ۲۲/۸۳ درصد وزنی به دست آمد. پدیده مشابهی در مورد اضافه کردن سایر ذرات تقویت‌کننده در محلول الکترولس نیکل-فسفر گزارش شده است [۱۸]. به طور کلی مشاهده شده است که با افزایش غلظت ذرات جامد در حمام، در ابتدا غلظت آنها در پوشش افزایش یافته و پس از رسیدن به بیشترین مقدار خود در یک غلظت بهینه، شروع به کاهش می‌کند. در توجیه روند مشارکت ذرات در پوشش کامپوزیتی، بررسی مکانیزم به دام افتادن این ذرات حائز اهمیت است. ماتسوبارا و همکارانش [19] علت اصلی به دام افتادن ذرات در پوشش را باردار شدن سطح این ذرات پس از وارد کردن به حمام الکترولس و جذب یون‌های نیکل بر آنها گزارش کرده‌اند.

حال با در نظر گرفتن این مکانیزم، به نظر می‌رسد با افزایش غلظت ZrO_2 در حمام الکترولس، نسبت یون‌های سطحی در مقایسه با ذرات ZrO_2 کمتر خواهد شد. به همین دلیل هر قدر تعداد ذرات محلول افزایش یابد مجموعه ذرات موجود، دارای یون‌های سطحی کمتری خواهند بود. این پدیده احتمال جذب و حبس شدن هر ذره در پو شش را کاهش می‌دهد. همچنین با نزدیک شدن ذرات به یکدیگر در غلظت‌های بالا، یون‌های همنام سطح آنها – که عامل اصلی دافعه بین ذرات است- از محل خود جابه‌جا شده که در چنین شرایطی نیروی واندروالسی قدرت عمل پیدا کرده، می‌تواند موجب چسبیدن ذرات به یکدیگر شوند. با این توضیحات می‌توان کاهش مشارکت ZrO_2 در پوشش‌های حاصل از حمام‌های الکترولس با غلظت ۵ g/l و ۴ از ZrO_2 را به دو عامل کاهش جذب یون‌های نیکل بر سطح ذرات و افزایش احتمال آگلومره شدن آنها نسبت داد [18].



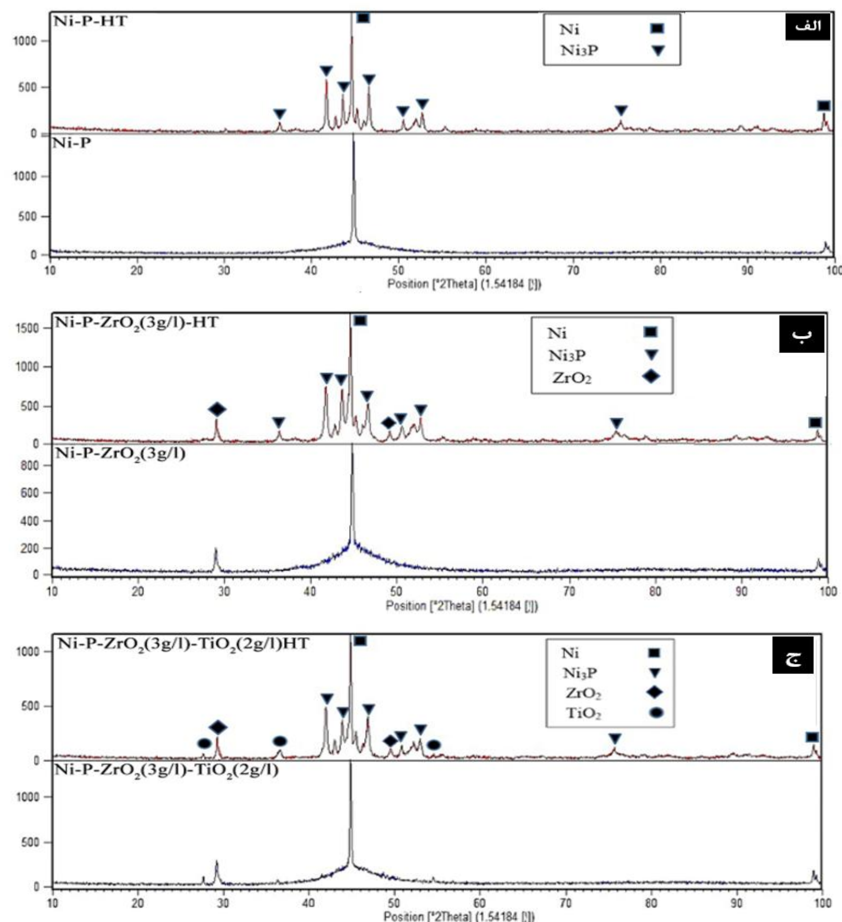
شکل ۷ آنالیز EDS پوشش‌های (الف) Ni-P-ZrO2(1g/l)، (ب) Ni-P-ZrO2(3g/l)، (ج) Ni-P-ZrO2(5g/l)، (د) Ni-P-ZrO2(3g/l)-TiO2 (2gr/l) و (ه) Ni-P-ZrO2(3g/l)-TiO2 (4gr/l)

جدول ۴ EDS حاصل از پوشش‌های کامپوزیتی

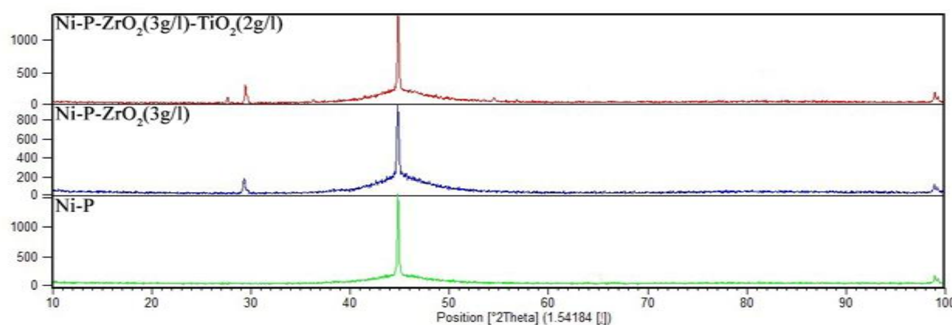
عناصر / نوع پوشش	Ni	P	O	Zr	Ti
	درصد وزنی				
Ni-P-ZrO_2(1g/l)	۸۱/۱	۱/۴	۳/۱	۱۴/۴	–
Ni-P-ZrO_2(3g/l)	۷۶/۶	۱/۷	۳/۶	۱۸/۱	–
Ni-P-ZrO_2(5g/l)	۷۷/۱	۲/۵	۳/۵	۱۶/۹	–
Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2 (2gr/l)	۷۷/۸	۱/۹	۳/۴	۱۶/۸	۰/۲
Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2 (4gr/l)	۷۶/۴	۲/۵	۳/۴	۱۷/۵	۰/۱

مشخصه‌یابی فازی پوشش‌ها

شکل‌های (۸) و (۹) به ترتیب نتایج XRD پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO_2 و Ni-P-ZrO_2-TiO_2 قبل و بعد از عملیات حرارتی و تأثیر افزودن ذرات بر ساختار کریستالی پوشش‌ها را نشان می‌دهند. رسوب پوشش یافته قبل از عملیات حرارتی به‌صورت نیمه کریستالی است و حاوی فسفر کم می‌باشد. معمولا در نمونه‌های با فسفر کم برآمدگی باریکتری نسبت به نمونه‌هایی با فسفر بالا مشاهده می‌شود؛ بنابراین در آلیاژهایی با فسفر پایین تمایل به نظم زیادتر است [20]. همان‌طور که در شکل (۸) مشاهده می‌گردد بعد از عملیات حرارتی شدت پیک حاصله افزایش یافته و ساختار کاملا کریستالی شده و میزان کمی از ترکیب بین فلزی Ni_3P در ساختار تشکیل شده است. ژانگ [21] نیز با انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت در پوشش‌های Ni-1.5%P نشان داد که ساختار پوشش بعد از عملیات حرارتی کریستالی می‌شود. علت کم بودن شدت پیک‌های حاصل از ترکیب بین فلزی، کم بودن فسفر موجود درون پوشش است. برای تشکیل میزان بیشتر و انواع دیگر ترکیب بین فلزی فسفید نیکل، باید درصد فسفر پوشش افزایش یابد. همان‌طور که در شکل (۹) نشان داده شده است رسوب ذرات به پوشش، پیک اصلی اندکی پهنتر و ارتفاع آن به میزان کمی کاهش یافته است. بر اساس گزارش‌ها، انتظار می‌رود رسوب ذرات ZrO_2 و TiO_2 به‌طور قابل توجهی بر ساختار Ni-P تأثیر نگذارد [22]. شیبلی و همکاران [10] دریافتند که افزودن ذرات ZrO_2 تأثیر قابل توجهی بر ساختار نیکل–فسفر ندارد.



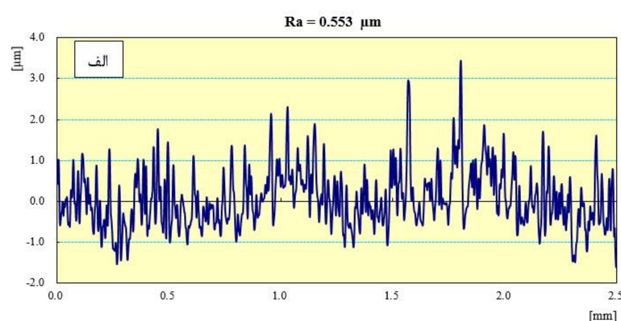
شکل ۸ آنالیز پراش پرتوایکس پوشش‌های (الف) Ni-P، (ب) Ni-P-ZrO_2(3g/l)، (ج)Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2 (2g/l)

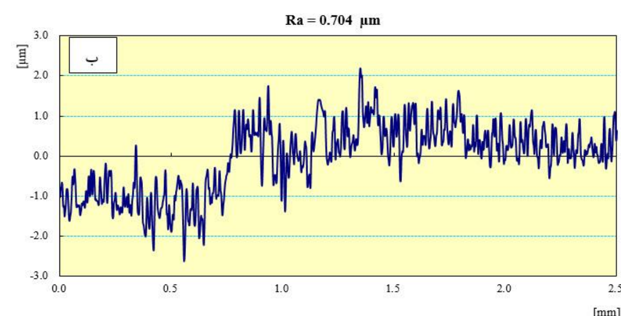


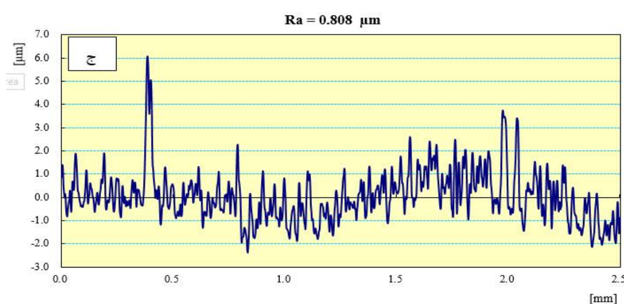
شکل ۹ آنالیز پراش پرتوایکس پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO2(3g/l) و Ni-P-ZrO2(3g/l)-TiO2 (2g/l)

زبری سطح پوشش‌ها

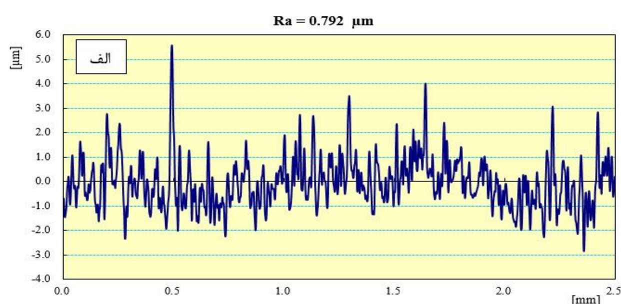
شکل‌های (۱۰) و (۱۱) به ترتیب پروفیل سطحی پوشش‌های الکترولس Ni-P و Ni-P-ZrO2(3g/l) و Ni-P-ZrO2(3g/l)-TiO2 (2g/l) قبل از عملیات حرارتی و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهند. رسوب ذرات سخت و نرم در پوشش زمینه نیکل-فسفر، زبری سطح پوشش (R_a) را تغییر می‌دهد. ذرات سخت، R_a را افزایش می‌دهد [20]. نتایج نشان می‌دهد مشارکت ذرات ZrO_2 و TiO_2 در پوشش زمینه نیکل-فسفر موجب افزایش زبری سطح شده و زبری را از ۰/۵۵۳ میکرومتر (پوشش Ni-P) به ۰/۷۰۴ میکرومتر (پوشش Ni-P-ZrO2(3g/l)) و ۰/۸۰۸ میکرومتر (پوشش Ni-P-ZrO2(3g/l)-TiO2 (2g/l)) افزایش می‌دهد. همچنین مشاهده می‌شود که با عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد زبری سطح در پوشش‌ها افزایش یافت که این افزایش در نتیجه جوانه‌زنی و رشد فاز ثانویه Ni_3P با ساختار کریستالی در پوشش است.

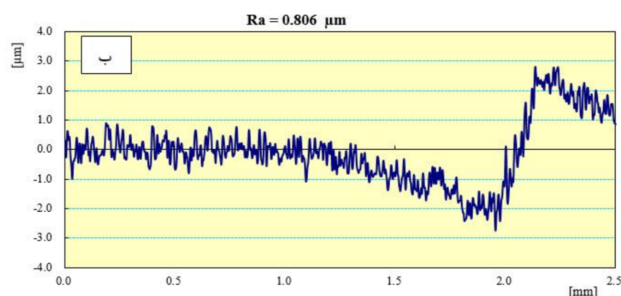


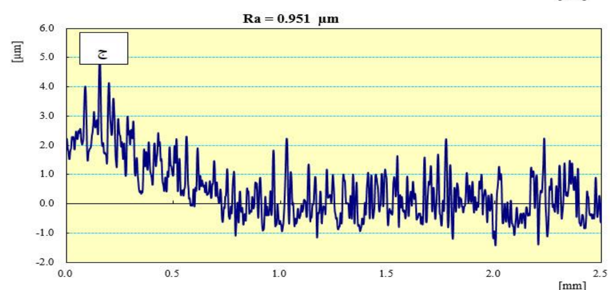




شکل ۱۰ پروفیل سطحی و میزان زبری سطحی پوشش‌های Ni-P، Ni-P-ZrO2(3g/l) و Ni-P-ZrO2(3g/l)-TiO2 (2g/l)



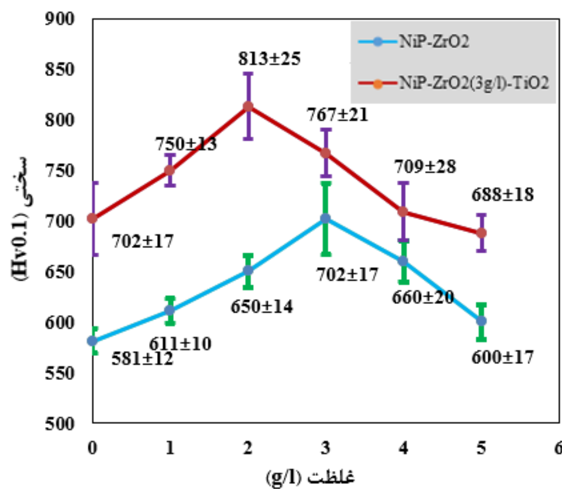




شکل ۱۱ پروفیل سطحی و میزان زبری سطحی برای پوشش‌های (الف)-Ni-P، (ب) Ni-P-ZrO2(3g/l) و (ج) Ni-P-ZrO2(3g/l)-TiO2 (2g/l) پس از عملیات حرارتی

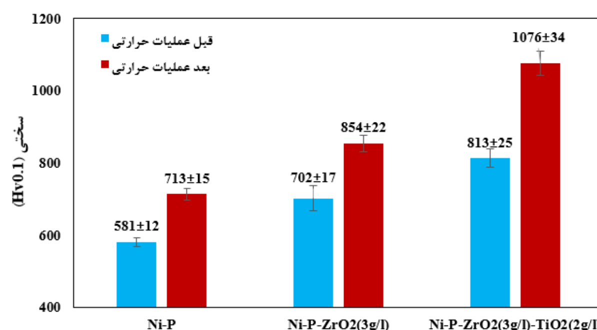
سختی پوشش‌ها

شکل (۱۲) مقادیر سختی پوشش کامپوزیتی نیکل–فسفر–زیرکونیا و نیکل–فسفر–حاوی ۳g/l زیرکونیا– تیتانیا را نشان می‌دهد. با توجه به سختی بالای ذرات ZrO_2 و TiO_2 انتظار می‌رود که با افزودن ذرات تقویت‌کننده به حمام، سختی زمینه افزایش یابد. سختی پوشش الکترولس کامپوزیتی نسبت به پوشش الکترولس نیکل– فسفر افزایش یافته است. این افزایش سختی به دلیل تحمل نیروی اعمالی توسط ذرات سرامیکی ZrO_2 و TiO_2 بوده که مانع از تغییر فرم پلاستیکی بیش از حد زمینه پوشش شده و لذا سختی این پوشش نسبت به پوشش فاقد ذره افزایش یافته است. علت دیگر این افزایش سختی، سخت شدن حرکت نابه‌جایی‌ها با ذرات درون پوشش و قفل شدن آنها توسط مکانیزم اوراوان نسبت داده می‌شود. در واقع این ذرات سرامیکی سخت به صورت موانعی بر حرکت نابه‌جاییها عمل کرده و لغزش و حرکت آنها را محدود می‌کند و باعث افزایش سختی می‌شود. علاوه بر این، اندازه ذرات تقویت‌کننده و کیفیت و یکنواختی توزیع آنها در زمینه از عوامل مهم تأثیرگذار روی سختی پوشش‌ها و یکنواختی آن بوده است. اندازه و میزان ذرات توزیع یافته درون پوشش دو نوع مکانیزم ایجاد سختی را به وجود می‌آورند که به آنها استحکام‌بخشی ناشی از توزیع (Dispersion-strengthening) و استحکام‌بخشی ناشی از ذرات (Particle-strengthening) گفته می‌شود. استحکام‌بخشی ناشی از توزیع زمانی اتفاق می‌افتد که قطر ذرات توزیع‌شده بین ۰/۰۱ تا ۱ میکرومتر بوده و درصد حجمی آن در پوشش بین ۱ تا ۱۵ باشد. حالت عملکرد بهینه زمانی است که فاصله بین‌ذره‌ای ۰/۵ تا ۵ میکرومتر باشد. در این حالت زمینه بار را تحمل می‌کند و ذرات ریز مانع از حرکت نابه‌جاییها می‌شوند. حالت دوم زمانی اتفاق می‌افتد که پوشش حاوی بیش از ۲۰ درصد حجمی ذرات بزرگتر از ۱ میکرومتر باشد. در این صورت فاصله بین‌ذره‌ای بیش‌تر از ۵ میکرومتر خواهد بوده و هردوی ذره و زمینه بار را تحمل می‌کند. در این حالت ذرات به‌وسیله ایجاد قید مکانیکی از تغییر شکل پلاستیک زمینه ممانعت می‌کند. در این صورت با رسم نمودار سختی ویکرز برحسب فاصله بین‌ذره‌ای مشخص می‌شود در حالتی که از ذرات ۵ میکرونی استفاده شده است مکانیزم استحکام‌بخشی ناشی از ذرات است [21].



شکل ۱۲ تأثیر غلظت ذرات ZrO_2 و TiO_2 بر سختی پوشش‌های کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$ و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$

شکل (۱۳) میکرو سختی پوشش‌های Ni-P و پوشش‌های کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)$ و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)\text{-}TiO_2\ (2g/l)$ قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. سختی پوشش‌های کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)$ و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2(3g/l)\text{-}TiO_2\ (2g/l)$ بالاتر از پوشش Ni-P است. افزایش سختی پوشش در اثر عملیات حرارتی را می‌توان به دو عامل نسبت داد. عامل اول افزایش درجه کریستالی شدن پوشش و ایجاد مرزدانه در ساختار آن است. با افزایش چگالی مرزدانه، مقاومت ساختار در برابر حرکت نابه‌جایی‌ها افزایش یافته و به این ترتیب سختی پوشش افزایش می‌یابد [23]. عامل دوم، رسوب فازهای غیرفلزی است که در اثر نفوذ اتمهای فسفر از بین اتمهای نیکل موجود در محلول فوق اشباع ایجاد می‌شوند. تشکیل این رسوبات منجر به انتقال ساختار از حالت شبه تعادلی به حالت کاملا تعادلی خواهد شد. در الکترولس نیکل–فسفر، با عملیات حرارتی ترکیب بین فلزی Ni_3P تشکیل می‌شود [24]. فسفید نیکل (Ni_3P) یک فاز سرامیکی سخت و دارای مدول برشی و استحکام بالایی است که تشکیل آن می‌تواند دلیل اصلی سختی پوشش‌های الکترولس نیکل – فسفر در اثر عملیات حرارتی باشد.



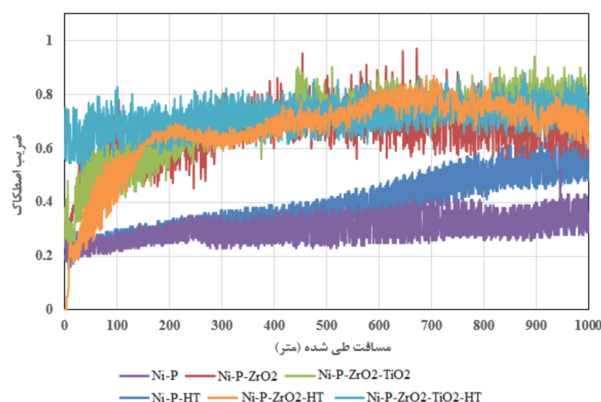
شکل ۱۳ تأثیر عملیات حرارتی بر سختی پوشش‌های Ni-P، $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l) و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)-TiO_2 (2g/l)

سایش پوشش‌ها

شکل (۱۴) تغییرات ضریب اصطکاک در طی مسیر سایشی به مسافت ۱۰۰۰ متر، برای پوشش‌های Ni-P، $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l) و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l)-TiO_2 (2g/l) قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. می‌توان دریافت، اعمال ذرات زیرکونیا و تیتانیا در پوشش باعث افزایش میانگین ضریب اصطکاک شده است که این موضوع را می‌توان به خاطر کنده شدن ذرات از پوشش و ایجاد سایش سه جسمی دانست. همچنین با عملیات حرارتی پوشش‌ها و تشکیل ترکیب بین فلزی Ni_3P در پوشش، میانگین ضریب اصطکاک کمی افزایش یافته است. جدول (۵) میانگین ضریب اصطکاک نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. همان طور که نتایج نشان می‌دهد اضافه کردن ذرات زیرکونیا به زمینه نیکل–فسفر میزان ضریب اصطکاک را برای پوشش‌های Ni-P از ۰/۳۰۲ به ۰/۶۵۸ و همچنین افزودن ذرات تیتانیا به پوشش کامپوزیتی نیکل–فسفر–زیرکونیا ضریب اصطکاک را از ۰/۶۵۸ به ۰/۷۰۴ افزایش داده که این موضوع را می‌توان به عملکرد خراشان ذرات سخت زیرکونیا و تیتانیا نسبت داد. با عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد میزان ضریب اصطکاک پوشش Ni-P از ۰/۳۰۲ به ۰/۳۹۰ و پوشش $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$ از ۰/۶۵۸ به ۰/۶۶۷ و پوشش $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ از ۰/۷۰۴ به ۰/۷۱۷ افزایش یافت که علت آن را می‌توان به جوانه‌زنی و رشد ترکیب بین فلزی Ni_3P (فسفید نیکل) که بعد از عملیات حرارتی تشکیل می‌شوند نسبت داد.

ضریب اصطکاک با افزایش زبری، افزایش می‌یابد [25]. نوسانات شدید در ضریب اصطکاک پوشش کامپوزیتی احتمالا به خاطر تناوبی بودن تجمع و حذف ذرات در مسیر سایش می‌باشد [26].

افزایش اولیه در ضریب اصطکاک احتمالاً به خاطر افزایش نیروی اصطکاک موردنیاز جهت غلبه بر سطح تماس بسیار چسبنده بین پین و سطح نمونه است. تفاوت در مقدار تغییر شکل موضعی در سطح تماس واقعی باعث ایجاد تفاوت در ضریب اصطکاک می‌شود. هر چه سطح نمونه نرمتر باشد، چسبندگی سطحی بیشتر می‌شود چرا که تغییر فرم پلاستیک بیشتری رخ می‌دهد و مکانیزم سایش عمدتا سایش چسبان خواهد بود. برعکس، هرچه سطح سختتر باشد، تغییر فرم پلاستیک موضعی کمتری رخ می‌دهد و در نتیجه مکانیزم سایش عمدتا سایش خراشان خواهد بود [27].



شکل ۱۴ ضریب اصطکاک پوشش‌های ضریب اصطکاک پوشش‌های Ni-P، $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$(3g/l) و $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$ (3g/l)-TiO_2 (2g/l) قبل و بعد از عملیات حرارتی

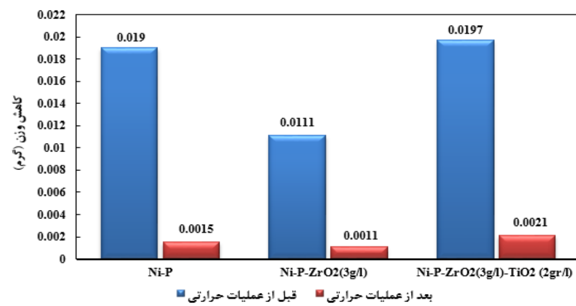
جدول ۵ میانگین ضریب اصطکاک پوشش‌های اعمال‌شده

نمونه	میانگین ضریب اصطکاک
Ni-P	۰/۳۰۲
$Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$	۰/۶۵۸
$Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$ -TiO_2	۰/۷۰۴
Ni-P-HT	۰/۳۹۰
$Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$-HT	۰/۶۶۷
$Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2$ -TiO_2-HT	۰/۷۱۷

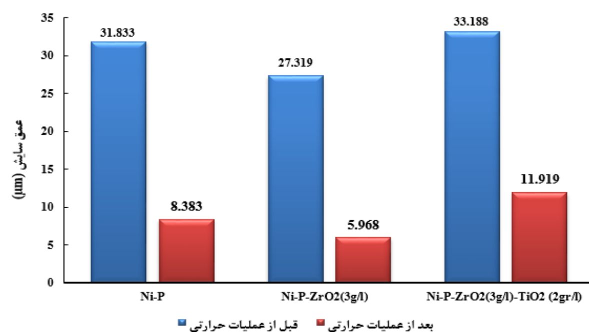
طبق تئوری نوین اصطکاک، ضریب اصطکاک تحت تأثیر سه مکانیزم تغییر شکل ناهمگونی‌ها، چسبندگی میان ناهمگونی‌ها

و خیش خوردن سطح توسط ذرات سایشی یا ناهمواری‌های سخت سطحی، قرار دارد [28]. تغییرات زیاد ضریب اصطکاک در مراحل اولیه لغزش را می‌توان به فعال بودن مکانیزم فوق‌الذکر نسبت داد. همان طور که در شکل (۱۴) مشاهده می‌شود در هر دو حالت قبل و بعد از عملیات حرارتی ضریب اصطکاک پوشش حاوی ذرات بیشتر است که این موضوع را می‌توان از این طریق استدلال کرد که ضریب اصطکاک به شدت به توپوگرافی سطح و زبری سطح پوشش‌ها وابسته است و پوشش‌های کامپوزیتی به دلیل داشتن زبری سطح بیشتر ضریب اصطکاک بیشتری نیز دارند.

شکل‌های (۱۵) و (۱۶) به ترتیب نمودارهای کاهش وزن (برحسب گرم) به مسافت (۱۰۰۰ متر) پوشش‌های ذکر شده و مقایسه مقاومت به سایش آنها و عمق سایش پوشش را نشان می‌دهند. حضور ذرات زیرکونیا در زمینه Ni-P، مقاومت سایشی را بهبود داده است. پوشش کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2$(3g/l) کمترین کاهش وزن در مقایسه با پوشش‌های Ni-P و $Ni-P-ZrO_2$(3g/l)-TiO_2 (2g/l) را دارد. عملیات حرارتی پوشش‌های مذکور در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مقاومت به سایشی را به‌طور قابل توجهی بهبود داده است که به دلیل تغییر ساختار پوشش می‌باشد. در این دما نیکل به‌صورت فاز کریستال در می‌آید و همچنین Ni_3P که فاز سختی می‌باشد تشکیل می‌شود [28]. بهترین مقاومت به سایشی مربوط به پوشش کامپوزیتی عملیات حرارتی شده $Ni-P-ZrO_2$(3g/l) است که عمق سایش آن ۵/۹۶۸ میکرومتر می‌باشد و کمترین مقاومت سایشی نیز مربوط به پوشش کامپوزیتی Ni-P با عمق سایش ۳۳/۱۸۸ میکرومتر می‌باشد. حضور ذرات زیرکونیا سختی و استحکام زمینه Ni-P را در برابر تغییر شکل پلاستیک افزایش می‌دهند بنابراین مقاومت به سایش پوشش افزایش می‌یابد [29]. با افزودن ذرات تیتانیا به پوشش کامپوزیتی میزان کاهش وزن نمونه افزایش یافت. این می‌توانند به این دلیل باشد که افزودن ذرات زیرمیکرون تیتانیا به پوشش کامپوزیتی، به دلیل کاهش چقرمگی، پوشش را ترد کرده و همچنین ذرات سخت سرامیکی در هنگام سایش از پوشش جدا شده و خود به‌عنوان یک جسم ساینده عمل کنند.



شکل ۱۵ نمودار کاهش وزن پوشش‌های Ni-P و $Ni-P-ZrO_2$ و $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$ قبل و بعد عملیات حرارتی



شکل ۱۶ نمودار عمق سایش پوشش‌های Ni-P و $Ni-P-ZrO_2$ و $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$ قبل و بعد عملیات حرارتی

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، تأثیر افزودن TiO_2 و عملیات حرارتی بر ریزساختار، مورفولوژی و سختی پوشش‌های کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2$ که به روش الکترولس بر زمینه فولادی پوشش داده شده بود مورد مطالعه قرار گرفت.

نتایج حاصل از این تحقیق به شرح زیر است:

۱. افزودن ذرات ZrO_2 و TiO_2 به حمام الکترولس سبب کاهش نرخ رسوب گذاری از ۱۷ میکرومتر بر ساعت برای پوشش‌های نیکل-فسفر به ۱۰ میکرومتر بر ساعت برای پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر-زیرکونیا-تیتانیا شد.

۲. بررسی تأثیر تغییر غلظت ذرات ZrO_2 و TiO_2 در حمام الکترولس بر میزان مشارکت این ذرات در پوشش‌های کامپوزیتی، نشان دهنده افزایش مشارکت تا بیشینه مقدار خود در غلظت ۳ g/l ZrO_2 و ۲ g/l TiO_2 و کاهش مشارکت با ادامه روند افزایش غلظت بود.

۳. افزایش مشارکت ذرات ZrO_2 در پوشش‌های کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2$ منجر به افزایش سختی پوشش‌ها تا ۷۰۲ ویکرز شد.

۴. افزایش مشارکت ذرات TiO_2 در پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2 سختی پوشش را به ۸۱۳ ویکرز افزایش می‌دهد.

۵. انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد منجر به ایجاد ساختار کریستالی و افزایش سختی پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2(3g/l)-TiO_2 (2gr/l) تا ۱۰۷۶ ویکرز شد.

۶. با عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد میزان ضریب اصطکاک پوشش Ni-P از ۰/۳۰۲ به ۰/۳۹۰ و پوشش Ni-P-ZrO_2 از ۰/۶۵۸ به ۰/۶۶۷ و پوشش Ni-P-ZrO_2-TiO_2 از ۰/۷۰۴ به ۰/۷۱۷ افزایش یافت. بیشترین ضریب اصطکاک نیز مربوط به نمونه Ni-P-ZrO_2-TiO_2 بود.

۷. بهترین مقاومت به سایشی مربوط به پوشش کامپوزیتی عملیات حرارتی شده Ni-P-ZrO_2(3g/l) است که عمق سایش آن ۵/۹۶۸ میکرومتر می‌باشد و کمترین مقاومت سایشی نیز مربوط به پوشش کامپوزیتی Ni-P با عمق سایش ۳۳/۱۸۸ میکرومتر می‌باشد.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] M. A. Azghan, F. Bahari-Sambran, and R. Eslami-Farsani, "Modeling and experimental study on the mechanical behavior of glass/basalt fiber metal laminates after thermal cycling," *International Journal of Damage Mechanics*, Vol. 30, No. 8, pp. 1192-1212, (2021).

[2] R. Tima, and F. Mahboubi, "Ability of plasma nitriding to improve tribological behavior of medium and high boron electroless nickel coatings", *Tribology International*, Vol. 156, pp. 10-22, (2021).

[3] A. Mukhopadhyay, and S. Sahoo, "Improving corrosion resistance of reinforcement steel rebars exposed to sulphate attack by the use of electroless nickel coatings," *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, Vol. 26, No. 11, pp. 5180-5195, (2022).

[4] O. Fayomi, I. Akande and A. Sode., "Corrosion prevention of metals via electroless nickel coating: A review,"*Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1378, No. 2, pp. 22-63, (2019).

[5] V. Vitry, J. Hastir, A. Mégret, S. Yazdani, M. Yunacti and L. Bonin, "Recent advances in electroless nickel‑boron coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 429, pp. 27-37, (2022).

[6] M. Saravanan, V. Ananda, S. Kumaresh Babu, G. Ramalingam, A. Haiter, "Properties Evaluation of Electroless Ni-Coated Low-Carbon Steels", *Journal of Nanomaterials*, (2022).

[7] F. Delaunois, V. Vitry and L. Bonin, "Electroless nickel plating: fundamentals to applications," *CRC Press*, 2019.

[8] P. Gay, J. Limat, P. Steinmann, J. Pagetti, "Characterisation and mechanical properties of electroless NiP–ZrO2 coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 4-7, pp. 1167-1171, (2007).

[9] S. Sharma, R. C.Agarwala, V. Agarwala and S. Ray, "Application of Ni-P-ZrO2-Al2O3-Al3Zr Electroless Composite Coatings and Their Characteristics," *Surface Engineering*, Vol. 18, No. 5, pp. 344-349, (2002).

[10] S. Shibli, V. Dilimon and T. Deepthi, "ZrO_2-reinforced Ni–P plate: An effective catalytic surface for hydrogen evolution," *Applied Surface Science*, Vol. 253, No. 4, pp. 2189-2195, (2006).

[11] J. Novakovic, M. Delagrammatikas, P. Vassiliou, C.T. Dervos, "Electroless Ni-P Composites with ZrO2: Preparation, Characterization, Thermal Treatment. in Defect and Diffusion Forum," *Trans Tech Publ*, 2010.

[12] P. Gadhari and P. Sahoo, "Optimization of electroless Ni–P–Al2O3 composite coatings based on multiple surface roughness characteristics", *Procedia Materials Science*, Vol. 5, pp. 21-30, (2014).

[13] B. Szczygieł, A. Turkiewicz and J. Serafińczuk, "Surface morphology and structure of Ni–P, Ni–P–ZrO2, Ni–W–P, Ni–W–P–ZrO2 coatings deposited by electroless method," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 9, pp. 1904-1910, (2008).

[14] J.M. Rodríguez-Díaz, and M.T. Santos-Martín, "Study of the best designs for modifications of the Arrhenius equation," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Vol. 95, No. 2 pp. 199-208, 2009.

[15] C. Loto, "Electroless nickel plating–a review," *Silicon*, Vol. 8, No. 2, pp. 177-186, (2016).

[16] C. Baldwin, and T. Such, "The plating rates and physical properties of electroless nickel/phosphorus alloy deposits," *Transactions of the IMF*, Vol. 46, No. 1, pp. 73-80, (1968).

[17] X. Wang, P. La, H. Chao and H. Nan, "Electroless Ni-P-TiO2/Ni-P-SiC Composite Coating's Corrosion Resistances on Mg2B2O5w/AZ91D Magnesium Matrix Composites,"*in 3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering (IC3ME)*, (2015).

[18] Z. A. Hamid, and M. Abou Elkhair, "Development of electroless nickel–phosphorous composite deposits for wear resistance of 6061 aluminum alloy," *Materials Letters*, Vol. 57, No. 3, pp. 720-726, (2002).

[19] H. Matubara, M. Mikinori Kobayahi, H. Nishiayma, N. Saito, "Co-deposition characteristics of nanodiamond particles in electrolessly plated nickel films," *Electrochemistry*, Vol. 72, No. 6, pp. 446-448, (2004).

[20] D. Gawne and U. Ma, "Structure and wear of electroless nickel coatings," *Materials science and technology*, Vol. 3, No. 3, pp. 228-238, (1987).

[21]Y. Zhang, and M. Yao, "Studies of electroless nickel deposits with low phosphorus content," *Transactions of the IMF*, Vol. 77, No. 2, pp. 78-83, (1999).

[22] R. Guo, S. Jiang, C. Yuen, M. Ng, J. Lan and G. Zheng, "Influence of deposition parameters and kinetics of electroless Ni-P plating on polyester fiber," *Fibers and Polymers*, Vol. 13, No. 8, pp. 1037-1043, (2012).

[23] P. Liu, C. Zhu, W. Zhu and J. Hui, "Effect of Thermal Treatment on Composite Coatings of Electroless Ni-P/Nano-Diamond on Pure Aluminum Substrate," *Key Engineering Materials*, Vol. 499, pp. 68-73, (2012).

[24] S. Alirezaei, S. Monirvaghefi, M. Salehi and A. Saatchi, "Effect of alumina content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al2O3 (α) electroless composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 184, No. 2-3, pp. 170-175, (2004).

[25] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, J. Zhang, "Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni–Al2O3 composite coatings," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 434, No. 1-2, pp. 319-325, (2006).

[26] P. Gadhari, and P. Sahoo, "Optimization of electroless Ni–P–Al2O3 composite coatings based on multiple surface roughness characteristics," *Procedia Materials Science*, No. 5, pp. 21-30, (2014).

[27] S. Anvari, F. Karimzadeh and M. Enayati, "Wear characteristics of Al–Cr–O surface nano-composite layer fabricated on Al6061 plate by friction stir processing," *Wear*, Vol. 304, No. 1-2, pp. 144-151, (2013).

[28] P. Gadhari and P. Sahoo, "Effect of annealing temperature and alumina particles on mechanical and tribological properties of Ni-P-Al2O3 composite coatings," *Silicon*, Vol. 9, No. 5, pp. 761-774, (2017).

[29]S. Allahkaram, M. Honarvar Nazari, S. Mamaghani, and A. Zarebidaki., "Characterization and corrosion behavior of electroless Ni–P/nano-SiC coating inside the CO2 containing media in the presence of acetic acid," *Materials & Design*, Vol. 32, No. 2, pp. 750-755, (2011).